

# ® BUNDESREPUBLIK DEUTSCHLAND



(f) Int. Cl.<sup>7</sup>: F 17 C 7/02 B 60 S 5/02



DEUTSCHES
PATENT- UND
MARKENAMT

(2) Aktenzeichen: 101 07 187.6
 (2) Anmeldetag: 15. 2. 2001
 (3) Offenlegungstag: 29. 8. 2002

① Anmelder:

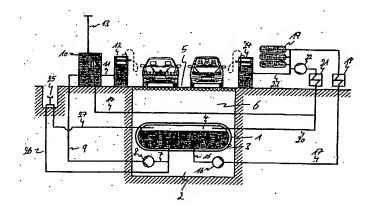
Linde AG, 65189 Wiesbaden, DE

② Erfinder:

Wolf, Joachim, Dr.rer.nat., 81241 München, DE; Trill, Rolf, Dipl.-Ing., 82031 Grünwald, DE

### Die folgenden Angaben sind den vom Anmelder eingereichten Unterlagen entnommen

- (54) Tankstelle für kryogene Medien
- Es wird eine Tankstelle für kryogene Medien, insbesondere für verflüssigten und/oder gasförmigen, unter hohem Druck stehenden Wasserstoff beschrieben.
  Die erfindungsgemäße Tankstelle für kryogene Medien ermöglicht die (gleichzeitige) Betankung von Fahrzeugen jeder Art mit einem verflüssigten und einem gasförmigen, unter hohem Druck stehenden Medium.



## 1 Beschreibung

[0001] Die Erfindung betrifft eine Tankstelle für kryogene Medien, insbesondere für verflüssigten und/oder gasförmigen, unter hohem Druck stehenden Wasserstoff.

[0002] Im Folgenden werden bei den Bezeichnungen spezieller kryogener Medien entsprechend ihrem Aggregatzustand die Buchstaben "G" für "gasförmig" und "L" für "flüssig" bzw. "liquid" vorangestellt; also bspw. GH2 bzw. LH2 für gasförmigen bzw. flüssigen Wasserstoff.

[0003] Insbesondere Wasserstoff gewinnt gegenwärtig durch den steigenden Energiebedarf und das gestiegene Umweltbewusstsein als Energieträger zunehmend an Bedeutung. So sind erste Versuche im Gange, Flugzeuge, Lastkraftwagen, Busse sowie Personenkraftwagen mittels mit 15 Wasserstoff-betriebener Turbinen bzw. Motoren anzutreiben. Des Weiteren befinden sich bereits Fahrzeuge im Feldversuch, bei denen mittels einer Brennstoffzelle elektrische Energie erzeugt wird, die wiederum einen E-Motor antreibt. Der für den Betrieb der Brennstoffzelle erforderliche Was- 20 serstoff wird bei diesen Fahrzeugen entweder in flüssiger oder gasförmiger und komprimierter Form gespeichert.

[0004] Die Speicherung des Wasserstoffs "an Bord" der oben genannten Verkehrsmittel ist dabei in flüssiger Form am sinnvollsten. Hierzu muss der Wasserstoffs auf etwa 25 auf. 25 K abgekühlt und auf dieser Temperatur gehalten werden, was nur durch entsprechende Isoliermaßnahmen an den Speicherbehältern bzw. -tanks zu erreichen ist. Eine Speicherung in gasförmigem Zustand ist aufgrund der geringen Dichte von GH<sub>2</sub> in der Regel in den obengenannten Ver- 30 kehrsmitteln ungünstiger, da die Speicherung hierbei in großvolumigen Speicherbehältern bei hohen Drücken erfolgen muss.

[0005] Die Kosten für den Energieträger Wasserstoff müssen im Hinblick auf die Akzeptanz des Wasserstoffes als 35 Kraftstoff in der Größenordnung der aktuellen Kraftstoffkosten liegen. Gleiches gilt für die Gesamtkosten der Wasserstoff-Infrastruktur, also der Erzeugung des Wasserstoffes, seines Transportes sowie der erforderlichen Wasserstoff-Tankstellen.

[0006] Insbesondere im Hinblick auf die erforderliche Übergangszeit von den heutigen Kraftstoffen auf den Wasserstoff ist es erforderlich, dass die Wasserstoff-Tankstelle in eine bestehende konventionelle Tankstelle integrierbar ist. Sie muss deshalb einen vergleichsweise geringen Platz- 45 bedarf aufweisen und ohne ein zusätzliches Fachpersonal auskommen.

[0007] Da zur Zeit von den unterschiedlichen Kraftfahrzeugherstellern verschiedene Formen der Speicherung des Wasserstoffes an Bord der Kraftfahrzeuge untersucht werden bzw. mit ihnen experimentiert wird, ist es erforderlich, dass die Wasserstoff-Tankstelle - zumindest wiederum für eine Übergangszeit - sowohl tiefkalten verflüssigten als auch gasförmigen, unter Hochdruck stehenden Wasserstoff anbieten kann. Des Weiteren müssen Wasserstoff-Tankstel- 55 len so flexibel ausgelegt sein, dass sie auf die tageszeitlichen Schwankungen bei dem Wasserstoffbedarf reagieren kön-

[0008] Aufgabe der vorliegenden Erfindung ist es, eine gattungsgemäße Tankstelle für kryogene Medien anzuge- 60 ben, die die vorgenannten Nachteile vermeidet bzw. die vorgenannten Bedingungen erfüllt.

[0009] Die erfindungsgemäße Tankstelle für kryogene Medien, insbesondere für verflüssigten und/oder gasförmigen, unter hohem Druck stehenden Wasserstoff weist

- wenigstens einen unterirdisch angeordneten Speicherbehälter, der für die Speicherung eines kryogenen Mediums, insbesondere von verflüssigtem Wasserstoff,

- wenigstens einen Hochdruck-Speicherbehälter, der für die Speicherung eines kryogenen Mediums in gasförmiger Phase bei einem Druck zwischen 300 und 800 bar geeignet ist,
- wenigstens eine Betankungseinrichtung bzw. Zapfsäule, über die Fahrzeuge jeglicher Art mit dem kryogenen Medium in flüssiger und/oder gasförmiger Phase betankt werden können,
- wenigstens einen Wärmetauscher, der der Verdampfung des aus dem Speicherbehälter abgezogenen kryogenen Mediums dient,
- wenigstens eine Pumpe, mittels derer das kryogene Medien in flüssiger Phase aus dem Speicherbehälter der oder zumindest einer der Betankungseinrichtungen bzw. Zapfsäulen zugeführt wird, und
- wenigstens eine kryogene Druckerhöhungspumpe, mittels derer das kryogene Medien aus dem Speicherbehälter dem Wärmetauscher und anschließend dem Hochdruck-Speicherbehälter, der mit der oder zumindest einer der Betankungseinrichtungen bzw. Zapfsäulen verbunden und/oder verbindbar ist, zugeführt wird,

[0010] Die erfindungsgemäße Tankstelle für kryogene Medien sowie weitere Ausgestaltungen derselben seien anhand des in der Figur dargestellten Ausführungsbeispieles näher erläutert.

[0011] Die Figur zeigt eine Tankstelle, die der Abgabe von verflüssigtem und gasförmigem, unter hohen Druck stehenden Wasserstoff dient. Eine derartige Tankstelle weist einen oder mehrere Speicherbehälter 1 auf, in denen der verflüssigte Wasserstoff gespeichert werden kann. Derartige Speicherbehälter sind hierzu im Regelfall doppelwandig ausgeführt und weisen eine entsprechende (Super)Isolation auf, um die Abdampfverluste so gering als möglich zu halten. [0012] Aus Platzgründen sowie aus sicherheitstechni-

schen Überlegungen ist es sinnvoll, den oder die Speicherbehälter 1 unterirdisch anzuordnen.

[0013] Aus diesem Grund sind der oder die Speicherbehälter 1 – wie dies in der Figur dargestellt ist – vorzugsweise in einem unterirdischen Tanklager 2 angeordnet. Dieses unterirdische Tanklager 2 besteht aus einer Wanne 6, in der der oder die Speicherbehälter 1 angeordnet werden, sowie einer die Wanne 6 nach oben verschließenden Abdeckung 5, die wiederum vorzugsweise befahrbar ausgebildet ist, so dass die zu betankenden Fahrzeuge diese Abdeckung 5 befahren

[0014] Wie in der Figur ebenfalls dargestellt, ist es zweckmäßig, die erforderlichen Pumpen 8 und 16 – auf die im Folgenden noch näher eingegangen werden wird - ebenfalls in dem unterirdischen Tanklager 2 anzuordnen. Hierbei kann es aus sicherheitstechnischen Gründen sinnvoll sein, dass das unterirdische Tanklager 2 in mehrere Räume aufgeteilt wird, wobei der oder die Speicherbehälter in einem oder mehreren separaten Räumen untergebracht sind, während die erwähnten Pumpen 8 und 16 ebenfalls in separaten Räumen angeordnet sind.

[0015] Die erfindungsgemäße Tankstelle für kryogene Medien weiterbildend wird vorgeschlagen, dass das unterirdische Tanklager 2 Mittel zur Druckentlastung aufweist.

[0016] Dadurch kann der im Falle einer Explosion oder des Bersten eines Speicherbehälters 1 sich innerhalb des unterirdischen Tanklagers 2 aufbauende Druck aus dem unterirdischen Tanklager 2 abgeführt und so das Ausmaß des Schadens verringert werden.

[0017] Das Befüllen des Speicherbehälters 1 mit flüssi-

3NSDOCID: <DE

60

3

gem Wasserstoff 3 erfolgt über einen Versorgungsanschluss 25, der über Leitung 26 mit dem Speicherbehälter 1 verbunden ist. Da im Regelfall während des Befüllvorganges ein Boil-Off-Gas entsteht und aus dem Speicherbehälter 1 abgezogen werden muss, ist vorzugsweise eine Ab- bzw. Rückführleitung 27 vorzusehen.

[0018] Über Leitung 7 wird verflüssigter Wasserstoff 3 aus dem Speicherbehälter 1 abgezogen und einer sog. LH<sub>2</sub>-Transferpumpe 8 zugeführt, die den verflüssigten Wasserstoff über Leitung 9 dem Ventil- und Steuerblock 10 zuführt. 10 Die LH<sub>2</sub>-Transferpumpe weist vorzugsweise eine Förderleistung zwischen 3000 und 6000 l/h auf.

[0019] Nach Durchgang durch den Ventil- und Steuerblock 10 wird der verflüssigte Wasserstoff über Leitung 11 der eigentlichen LH<sub>2</sub>-Zapfsäule 2 zugeführt und kann über 15 diese an das zu betankende Fahrzeug abgegeben werden. Da – abhängig von dem angewendeten Betankungsverfahren – während des Betankungsvorganges eine gasförmige Wasserstofffraktion anfällt, ist eine Abgasleitung 13 vorgesehen, über die diese gasförmige Wasserstofffraktion – bspw. an 20 die Atmosphäre – abgegeben werden kann.

[0020] Ferner ist gegebenenfalls - entsprechend einer weiteren Ausgestaltung der erfindungsgemäßen Tankstelle für kryogene Medien - eine Rückgasleitung 14 vorgesehen, über die die vorgenannte, anfallende gasförmige Wasser- 25 stofffraktion der noch zu beschreibenden GH2-Zapfsäule bzw. dem GH2-Hochdruckspeicher zugeführt werden kann. [0021] Über eine weitere Leitung 15 ist ebenfalls die Entnahme von verflüssigtem Wasserstoff 3 aus dem Speicherbehälter 1 möglich. Der verflüssigte Wasserstoff wird mit- 30 tels der kryogenen Druckerhöhungspumpe 16 auf einen Druck zwischen 300 und 800 bar gepumpt und über Leitung 17 einem Wärmetauscher 18 zugeführt. In diesem wird der verflüssigte Wasserstoff - vorzugsweise gegen Umgebungsluft - angewärmt und verdampft und anschließend über Lei- 35 tung 19 einem Hochdruckspeicher 19, der der Speicherung des Wasserstoffes bei einem Druck zwischen 300 und 800 bar dient, zugeführt.

[0022] Wird nun ein Fahrzeug über die GH<sub>2</sub>-Zapfsäule 24 mit gasförmigem Wasserstoff betankt, so gelangt dieser über 40 die den Hochdruckspeicher 19 und die GH<sub>2</sub>-Zapfsäule 24 verbindende Leitung 23 aus dem Hochdruckspeicher 19 zu dem zu betankenden Fahrzeug. Die Speicherkapazität des Hochdruckspeichers 19 ist hierbei so auszulegen, dass auch zu Spitzenzeiten ein kontinuierliches Bedanken von Fahrzeugen mit gasförmigem, unter hohem Druck stehenden Wasserstoff möglich ist.

[0023] Des Weiteren kann eine Leitung 20 vorgesehen werden, über die aus dem Gasraum 4 des Speicherbehälters 1 das zwangsläufig entstehende Boil-off-Gas abgezogen und einem Wärmetauscher 21, in dem es angewärmt wird, zugeführt wird. Das angewärmte Boil-Off-Gas wird anschließend mittels eines Boil-Off-Gas-Verdichters 22 ebenfalls auf den in dem Hochdruckspeicher 19 herrschenden Druck verdichtet und in diesen geleitet.

[0024] Die erfindungsgemäße Tankstelle für kryogene Medien ermöglicht die (gleichzeitige) Betankung von Fahrzeugen jeder Art mit einem verflüssigten und einem gasförmigen, unter hohem Druck stehenden Medium.

#### Patentansprüche

1. Tankstelle für kryogene Medien, insbesondere für verflüssigten und/oder gasförmigen, unter hohem Druck stehenden Wasserstoff, aufweisend wenigstens einen unterirdisch angeordneten Speicherbehälter (1), der für die Speicherung eines kryogenen Mediums (3), insbesondere von verflüssigtem Wasser-

stoff, geeignet ist,

wenigstens einen Hochdruck-Speicherbehälter (19), der für die Speicherung eines kryogenen Mediums (3) in gasförmiger Phase bei einem Druck zwischen 300 und 800 bar geeignet ist,

4

wenigstens eine Betankungseinrichtung bzw. Zapfsäule (12, 24), über die Fahrzeuge jeglicher Art mit dem kryogenen Medium (3) in flüssiger und/oder gasförmiger Phase betankt werden können,

wenigstens einen Wärmetauscher (18), der der Verdampfung des aus dem Speicherbehälter (1) abgezogenen kryogenen Mediums (3) dient,

wenigstens eine Pumpe (8), mittels derer das kryogene Medien in flüssiger Phase aus dem Speicherbehälter (1) der oder zumindest einer der Betankungseinrichtungen bzw. Zapfsäulen (12, 24) zugeführt wird, und

wenigstens eine kryogene Druckerhöhungspumpe (16), mittels derer das kryogene Medien aus dem Speicherbehälter (1) dem Wärmetauscher (18) und anschließend dem Hochdruck-Speicherbehälter (19), der mit der oder zumindest einer der Betankungseinrichtungen bzw. Zapfsäulen (12, 24) verbunden und/oder verbindbar ist, zugeführt wird.

- 2. Tankstelle für kryogene Medien nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass dem Speicherbehälter (1) eine ihn mit dem Hochdruck-Speicherbehälter (19) und/oder der oder zumindest einer der Betankungseinrichtungen bzw. Zapfsäulen (12, 24) verbindende Boil-Off-Gas-Entnahmeleitung (20) zugeordnet ist, wobei dies wenigstens einen Verdichter (22) aufweist.
- 3. Tankstelle für kryogene Medien nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, dass im Falle des Vorsehens von wenigstens zwei Betankungseinrichtungen bzw. Zapfsäulen (12, 24) eine die Betankungseinrichtungen bzw. Zapfsäulen (12, 24) verbindende Leitung (14) vorgesehen ist.
- 4. Tankstelle für kryogene Medien nach einem der Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, dass der oder die Speicherbehälter (1) in einem unterirdischen Tanklager (2), bestehend aus einer eine Abdeckung (5) aufweisenden Wanne (6), angeordnet sind.
- 5. Tankstelle für kryogene Medien nach Anspruch 4, dadurch gekennzeichnet, dass die Pumpe (8), mittels derer das kryogene Medien in flüssiger Phase aus dem Speicherbehälter (1) der oder zumindest einer der Betankungseinrichtungen bzw. Zapfsäulen (12, 24) zugeführt wird, und/oder die kryogene Druckerhöhungspumpe (16) in dem unterirdischen Tanklager (2) angeordnet sind.
- 6. Tankstelle für kryogene Medien nach Anspruch 4 oder 5, dadurch gekennzeichnet, dass das unterirdische Tanklager (2) Mittel zur Druckentlastung aufweist.
- 7. Tankstelle für kryogene Medien nach einem der Ansprüche 1 bis 6, dadurch gekennzeichnet, dass die Pumpe (8), mittels derer das kryogene Medien in flüssiger Phase aus dem Speicherbehälter (1) der oder zumindest einer der Betankungseinrichtungen bzw. Zapfsäulen (12, 24) zugeführt wird, eine Förderleistung zwischen 3000 und 6000 l/h aufweist.

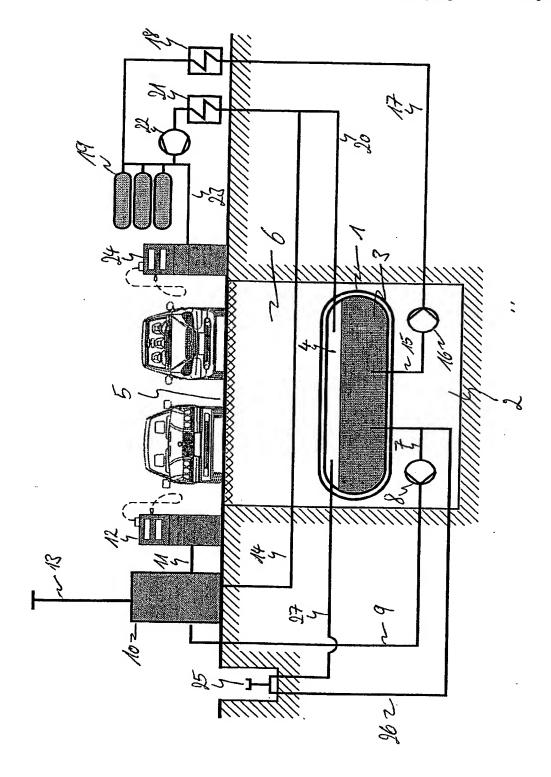
Hierzu 1 Seite(n) Zeichnungen

3NSDOCID: <DE

10107187A1 I >

Nummer: Int. CI.<sup>7</sup>: Offenlegungstag:

DE 101 07 187 A1 F 17 C 7/02 29. August 2002



(à n'utiliser que pour les commandes de reproduction)

(21) N° d'enregistrement national :

90 07699

(51) Int CI<sup>5</sup> : F 17 C 5/04

(12)

# **DEMANDE DE BREVET D'INVENTION**

**A1** 

- 22) Date de dépôt : 20.06.90.
- 30 Priorité :

- (71) Demandeur(s) : L'AIR LIQUIDE, Société Anonyme pour l'Etude et l'Exploitation des Procédés Georges Claude — FR.
- Date de la mise à disposition du public de la demande : 27.12.91 Bulletin 91/52.
- Liste des documents cités dans le rapport de recherche : Se reporter à la fin du présent fascicule.
- 60 Références à d'autres documents nationaux apparentés :

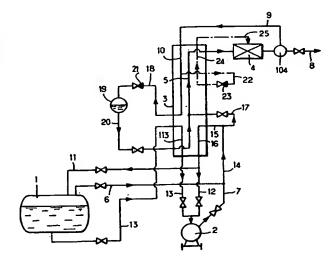
(72) Inventeur(s): Grenier Maurice.

(74) Mandataire :

(73) Titulaire(s) :

- 54 Procédé et installation de transfert d'hydrogène liquide.
- 67) Pour transférer l'hydrogène liquide, on reliquéfie l'hydrogène gazeux contenu dans la citerne (2) jusqu'à ce que la pression de celle-ci soit abaissée suffisamment audessous de celle du réservoir de stockage (1), puis on relie la citerne au fond de ce réservoir. L'hydrogène de cycle n'est pas renvoyé vers le réservoir ni vers la citerne après compression, pour éviter d'y introduire de l'orthohydrogène.

Application au remplissage de citernes routières de transport d'hydrogène liquide.



FR 2 663 714 - A1



La présente invention est relative au transfert d'hydrogène liquide, notamment d'un réservoir de stockage de grande capacité à une citerne beaucoup plus petite telle qu'une citerne routière.

La citerne est généralement à une pression supérieure à celle du réservoir. Pour effectuer son remplissage, il est connu de pressuriser le réservoir au moyen d'hydrogène gazeux, puis de transférer le liquide soit directement, soit par l'intermédiaire d'une pompe. La pressurisation est obtenue par la vaporisation d'une partie de l'hydrogène, entraînant une augmentation des pertes sous forme d'hydrogène gazeux difficilement valorisable. Un inconvénient similaire intervient si l'on commence par purger la citerne avant d'utiliser la pression du réservoir pour effectuer le transfert de liquide, la perte en hydrogène gazeux étant directe dans ce cas.

L'invention a pour but de limiter au maximum les pertes d'hydrogène gazeux liées au transfert d'hydrogène liquide.

A cet effet, l'invention a pour objet un procédé de transfert d'hydrogène liquide d'un réservoir de stockage à une citerne, caractérisé en ce que:

(a) on reliquéfie de l'hydrogène gazeux contenu dans la citerne jusqu'à atteindre dans cette citerne une pression inférieure d'une valeur prédéterminée à la pression du réservoir, cette reliquéfaction s'effectuant par échange de chaleur avec un fluide de cycle frigorifique qui, après compression et refroidissement, est utilisé comme agent frigorigène, éventuellement après stockage intermédiaire; et

(b) lorsque ladite pression est atteinte, on relie la citerne au fond du réservoir pour effectuer le transfert d'hydrogène liquide.

5

10

15

20

25

Suivant des caractéristiques avantageuses :

- avant la phase (a) de reliquéfaction, on équilibre les pressions entre la citerne et le réservoir en reliant leurs parties supérieures, puis on les isole l'un de l'autre;
- pendant la phase (b) de transfert, on sous-refroidit l'hydrogène liquide au cours de son trajet du réservoir à la citerne;
- le fluide de cycle peut être constitué par de l'hydrogène gazeux prélevé dans le réservoir et/ou dans la citerne, ou bien, en variante, par de l'hé-lium.

L'invention a également pour objet une installation de transfert d'hydrogène liquide destinée à la mise en oeuvre d'un tel procédé. Cette installation comprend :

- un échangeur de chaleur muni d'un cycle frigorifique comprenant un compresseur, des passages de refroidissement du fluide de cycle comprimé, des moyens de détente du fluide de cycle, des passages de réchauffement du fluide de cycle détendu, et éventuellement un récipient de stockage intermédiaire du fluide de cycle comprimé et refroidi;
- un circuit de reliquéfaction d'hydrogène gazeux contenu dans la citerne ; et
- une conduite de transfert permettant de relier sélectivement la citerne au fond du réservoir.

Des exemples de mise en oeuvre de l'invention vont maintenant être décrits en regard des dessins annexés, sur lesquels :

- la Fig. 1 représente schématiquement une installation de transfert d'hydrogène liquide voisine de l'invention :
  - la Fig. 2 représente schématiquement une

5

10

15

20

installation de transfert d'hydrogène liquide conforme à l'invention :

- la Fig. 3 représente de façon analogue un autre mode de réalisation de l'invention ; et
- la Fig. 4 représente schématiquement une partie de l'installation de la Fig. 2 ou de la Fig. 3 non visible sur ces Figures.

L'installation représentée à la Fig. 1 est destinée à transférer de l'hydrogène liquide d'un réservoir 1 de grande capacité à une citerne 2 beaucoup plus petite, telle qu'une citerne routière. Elle comprend essentiellement un échangeur de chaleur 3 et un compresseur 4.

L'échangeur 3 comporte des passages 5 de réchauffement partant de la région froide de l'échangeur et dont l'extrémité d'entrée est reliée d'une part à la partie supérieure du réservoir, via une conduite 6, et d'autre part à celle de la citerne, via une conduite 7.

La sortie des passages 5, au bout chaud de l'échangeur 3, qui est à peu près à la température ambiante, est reliée à l'aspiration du compresseur 4, dont le refoulement communique avec une capacité tampon 104 et, de là, d'une part avec une conduite 8 de distribution d'hydrogène gazeux sous pression, d'autre part avec une conduite de recyclage 9. débouche dans des passages 10 de refroidis-Celle-ci sement qui traversent toute la longueur de l'échangeur à son bout froid, communiquent d'une part avec le réservoir, via une conduite 11, et d'autre part avec la citerne, via une conduite 12. Une conduite 13 relie par ailleurs la citerne au fond du réservoir 1. Les conduites 6 à 8 et 11 à 13 sont équipées de vannes, dont la manoeuvre permet d'assurer

10

15

20

25

fonctionnement suivant.

5

10

15

20

25

30

La citerne 2 à remplir se trouve initialement à une pression supérieure à celle du réservoir 1. On commence par équilibrer les pressions via les conduites 6 et 7, puis on met en marche le compresseur 4 en alimentant la conduite 9. De l'hydrogène gazeux contenu dans le réservoir et dans la citerne est comprimé et liquéfié, et l'hydrogène liquide est renvoyé dans le réservoir et/ou dans la citerne après détente via les conduites 11 et 12. Lorsque la pression convenable du réservoir est atteinte, on ferme les vannes des conduites 6 et 11, de sorte que l'hydrogène liquéfié n'est renvoyé que dans la citerne et que la pression régnant dans celle-ci continue à décroître. Lorsque la différence de pression est suffisante, l'ouverture des vannes de la conduite 13 permet de réaliser le transfert d'hydrogène liquide du réservoir jusque la citerne. L'excès d'hydrogène gazeux peut être évacué de l'installation via la conduite 8.

L'installation représentée à la Fig. 1 préun inconvénient dans le cas de l'hydrogène. En effet, l'hydrogène liquide est entièrement sous forme tandis que l'hydrogène gazeux réchauffé à la température ambiante contient une proportion importante d'ortho-hydrogène, dont l'enthalpie, à basse tempéest supérieure à celle du para-hydrogène. Par rature, procédant comme décrit ci-dessus, renverrait dans la citerne et/ou dans le réservoir de l'ortho-hydrogène, qui provoquerait un apport vaporisation indésirable chaleur. donc et une d'hydrogène liquide, pour revenir à la forme stable para.

L'installation représentée à la Fig. 2 permet d'éviter cet inconvénient. Elle diffère de la prcédente par les points suivants :

- les conduites 6 et 7 se rejoignent endehors de l'échangeur 3 en une conduite 14 qui se divise en deux conduites : une conduite 15 reliée à des passages de liquéfaction 16 prévus dans la partie froide de l'échangeur, et une conduite 17 reliée à un point intermédiaire des passages de réchauffement 5. La sortie des passages 16, au bout froid de l'échangeur, est reliée aux conduites 11 et 12;
- les passages 10 se terminent avant le bout froid de l'échangeur et sont reliés à une conduite 18 munie d'une vanne de détente 21 qui débouche dans un récipient 19. Du fond de celui-ci part une conduite 20 reliée à l'entrée des passages 5 et équipée d'une vanne ;
  - la conduite 13 comporte une partie, constituée par des passages 113 de la partie froide de l'échangeur 3, servant au sous-refroidissement de l'hydrogène liquide en cours de transfert.
- fonctionnement de l'installation de la 20 Fig. 2 est analogue à celui décrit plus haut en regard la Fig. 1, à ceci près que l'hydrogène gazeux comprimé recyclé par la conduite 9 est, après liquéfaction dans les passages 10, envoyé au récipient 19 via la conduite 18, puis la quantité nécessaire d'hydro-25 liquide est détendue au voisinage de la pression atmosphérique dans la vanne de détente 21 puis vaporisée sous cette pression dans les passages 5 et renvoyée après réchauffement à l'aspiration du com-De l'hydrogène gazeux peut être ajouté presseur 4. 30 dans la région froide des passages 5, en provenance du réservoir 1 et/ou de la citerne 2, via les conduites 6, 7, 14 et 17, et de l'hydrogène gazeux sous pression peut être évacué de l'installation via la conduite 8.

5

Le récipient 19 sert de capacité tampon.

Si nécessaire, pour améliorer le diagramme d'échange thermique et pour diminuer la perte en hydrogène gazeux, comme indiqué en traits mixtes sur la Fig. 2, une partie de l'hydrogène haute pression en cours de refroidissement dans les passages 10 peut être sortie de l'échangeur via une conduite 22, détendue à une pression intermédiaire dans une vanne de détente 23, réchauffée jusqu'à la température ambiante dans des passages moyenne pression 24 de l'échangeur, et renvoyée à un étage intermédiaire du compresseur 4 via une conduite 25.

Ainsi, la totalité de l'hydrogène utilisé comme fluide de cycle est renvoyée au compresseur, ce qui évite tout renvoi d'ortho-hydrogène dans le réservoir ou dans la citerne.

A titre d'exemple numérique, la citerne 2, au départ sous 2 à 6 bars absolus, est amenée à 1,5 à 2,5 bars lors de la phase de reliquéfaction, soit 0,2 bar au-dessous de la pression du réservoir 1. Le compresseur 4 refoule de l'hydrogène sous 50 bars, et les deux tiers de l'hydrogène comprimé sont recyclés via la conduite 9.

En utilisant le circuit de recyclage à moyenne pression 22 à 25, on peut reliquéfier, si cela est désiré, la quasi-totalité de l'hydrogène. La pression du circuit de recyclage sera de l'ordre de 15 bars absolus.

Dans le mode de réalisation de la Fig. 3, le cycle frigorifique est un cycle hélium entièrement indépendant des circuits véhiculant l'hydrogène. Ce cycle comprend un compresseur 4A muni d'une capacité tampon 26 montée en parallèle à ses bornes, des passages 10A de refroidissement d'hélium haute pression

5

10

15

20

25

reliés au refoulement du compresseur par une conduite 9A, ces passages 10A s'arrêtant à une certaine distance du bout froid de l'échangeur 3A, et des passages 5A de réchauffement d'hélium basse pression s'étendant sur toute la longueur de l'échangeur et reliés à l'aspiration du compresseur.

Dans la partie chaude de l'échangeur, une partie de l'hélium haute pression est détendue dans une turbine 27 et renvoyée dans les passages 5A, et le reste de l'hélium haute pression, à l'extrémité froide des passages 10A, est détendu dans une turbine 28 et renvoyé au bout froid de l'échangeur, à l'entrée des passages 5A. Les circuits véhiculant l'hydrogène comprennent les conduites et passages 6, 7, 11, 12, 13, 113, 15 et 16 décrits plus haut.

Comme on le comprend, l'installation de la Fig. 3 non seulement évite tout renvoi d'ortho-hydrogène dans le réservoir et dans la citerne, mais également supprime toute perte d'hydrogène gazeux.

Comme indiqué en traits mixtes à la Fig. 3, la turbine 27 peut être remplacée par des passages 5B de vaporisation d'azote liquide.

Comme représenté à la Fig. 4, l'installation de la Fig. 2 ou celle de la Fig. 3 est avantageusement complétée par des moyens de mise en froid de la citerne avant son remplissage. Ces moyens comprennent un circuit 29 de circulation d'hydrogène gazeux équipé d'une soufflante de circulation 30, et un échangeur de chaleur auxiliaire 31 refroidi par vaporisation d'azote liquide dans des passages 32 de cet échangeur et traversé par le circuit 29.

Bien entendu, les installations des Fig. 1 et 3 comportent diverses régulations permettant d'assurer le fonctionnement décrit plus haut dans des conditions optimales.

5

10

15

20

25

#### **REVENDICATIONS**

- 1. Procédé de transfert d'hydrogène liquide d'un réservoir de stockage (1) à une citerne (2), caractérisé en ce que :
- (a) on reliquéfie de l'hydrogène gazeux contenu dans la citerne jusqu'à atteindre dans cette citerne une pression inférieure d'une valeur prédéterminée à la pression du réservoir, cette reliquéfaction s'effectuant par échange de chaleur avec un fluide de cycle frigorifique qui, après compression et refroidissement, est utilisé comme agent frigorigène, éventuellement après stockage intermédiaire (en 19); et
- (b) lorsque ladite pression est atteinte, on relie la citerne au fond du réservoir pour effectuer le transfert d'hydrogène liquide.
- 2. Procédé suivant la revendication 1, caractérisé en ce que, avant la phase (a) de reliquéfaction, on équilibre les pressions entre la citerne et le réservoir en reliant leurs parties supérieures, puis on les isole l'un de l'autre.
- 3. Procédé suivant la revendication 1 ou 2, caractérisé en ce que, pendant la phase (b) de transfert, on sous-refroidit l'hydrogène liquide au cours de son trajet du réservoir à la citerne.
- 4. Procédé suivant l'une quelconque des revendications 1 à 3, caractérisé en ce que le fluide de cycle est constitué par de l'hydrogène gazeux prélevé dans le réservoir et/ou dans la citerne.
- 5. Procédé suivant l'une quelconque des revendications 1 à 3, caractérisé en ce que le fluide cycle est de l'hélium.
- 6. Installation de transfert d'hydrogène liquide d'un réservoir de stockage (1) à une citerne (2), caractérisée en ce qu'elle comprend :

5

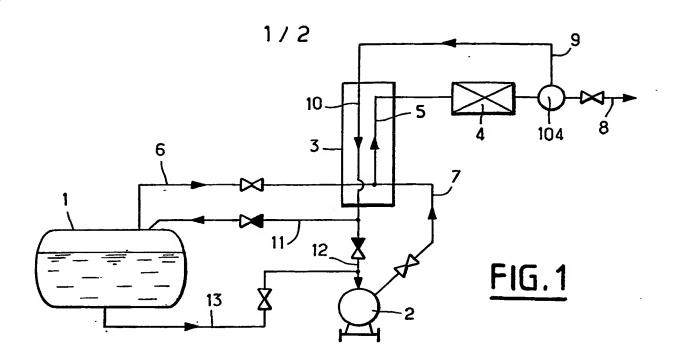
10

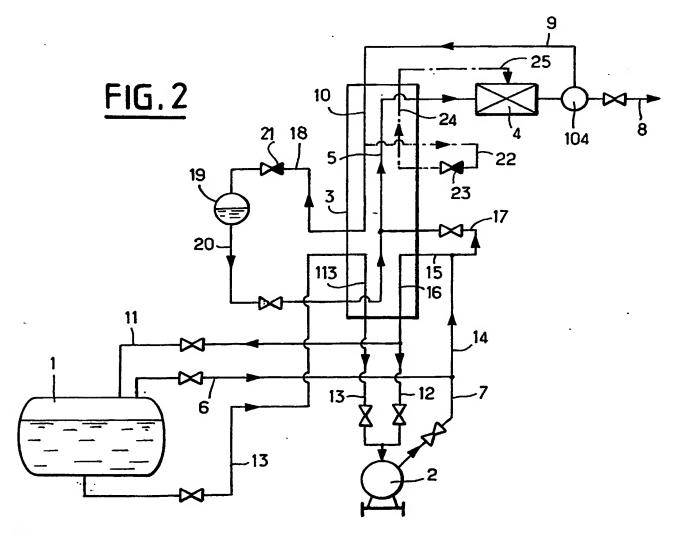
15

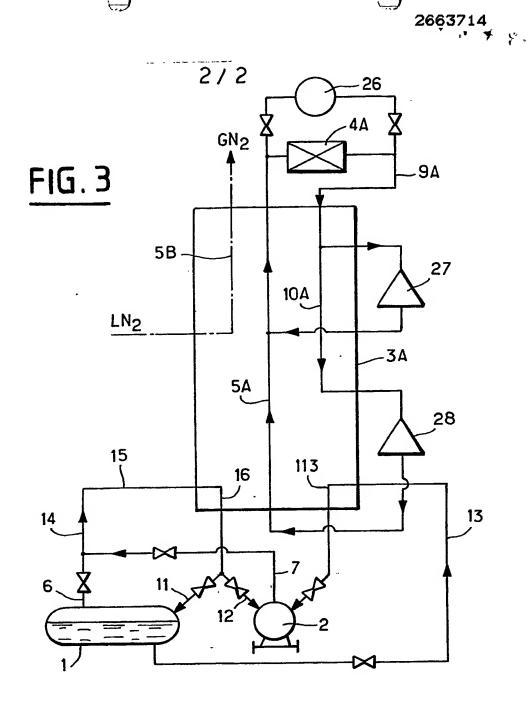
20

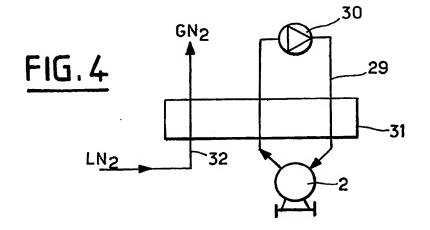
25

- un échangeur de chaleur (3; 3A) muni d'un cycle frigorifique comprenant un compresseur (4; 4A), des passages (10; 10A) de refroidissement du fluide de cycle comprimé, des moyens (21, 23; 27, 28) de détente du fluide de cycle, des passages (5, 24; 5A) de réchauffement du fluide de cycle détendu, et éventuellement un récipient (19) de stockage intermédiaire du fluide de cycle comprimé et refroidi;
- un circuit (7, 12, 14 à 16) de reliquéfaction d'hydrogène gazeux contenu dans la citerne; et
- une conduite de transfert (13) permettant de relier sélectivement la citerne au fond du réservoir.
- 7. Installation suivant la revendication 6, caractérisée en ce qu'elle comprend des moyens (6, 7) permettant de relier sélectivement entre elles les parties supérieures du réservoir et de la citerne.
- 8. Installation suivant la revendication 6 ou 7, caractérisée en ce que la conduite de transfert (13) comprend des passages (113) de sous-refroidissement d'hydrogène liquide contenus dans l'échangeur de chaleur (3; 3A).
- 9. Installation suivant l'une quelconque des revendications 6 à 8, caractérisée en ce que le cycle frigorifique comprend des moyens (17) d'alimentation de ce cycle en hydrogène gazeux prélevé dans le réservoir et/ou dans la citerne, et des moyens (8) d'évacuation éventuelle d'hydrogène gazeux comprimé par le compresseur (4).
- 10. Installation suivant l'une quelconque des revendications 6 à 8, caractérisée en ce que le cycle frigorifique est un cycle hélium.









# REPUBLIQUE FRANÇAISE

**INSTITUT NATIONAL** 

PROPRIETE INDUSTRIELLE

# 2663714

Nº Cenregistrement national

### RAPPORT DE RECHERCHE

établi sur la base des dernières revendications déposées avant le commencement de la recherche FR 9007699 FA 443095

Citation du document avec indication des parties pertinentes  FR-A-2 131 238 (CRYOGENI CO.)  * Page 1, lignes 1-4; page 2, ligne 4; page 2, ligne 4; page 2, ligne 33 - 20; revendications 1-5; for a page 3, lignes 1-8; page 2, ligne 3, lignes 1-8; page 3, lignes 1-8; page 3, lignes 1-8; page 3, ligne 23; page 7, page 11, ligne 15; figure 25-A-2 440 738 (H.C. COO Fig.; colonne 1, lignes 1, ligne 27 - colonne 2,	cen cas de besoin  C ENGINEER  Je 1, lignes  Je page 5, ligures 1-4  ECHNIK)  Je 5, ligne  ligne 12  1 *  PER)  1-9; colo	ING 28 igne 1 -	Revendications concernées de la demande examinée  1,2		
des parties pertinentes FR-A-2 131 238 (CRYOGENI CO.) FPage 1, lignes 1-4; page page 2, ligne 4; page 2 12-18; page 2, ligne 33 - 20; revendications 1-5; f  DE-A-2 630 009 (LGA GAST FPAGE 3, lignes 1-8; page page 6, ligne 23; page 7, page 11, ligne 15; figure  JS-A-2 440 738 (H.C. COO FFig.; colonne 1, lignes	C ENGINEER  Je 1, lignes  Je 2, lignes  Je 3, lignes  Je 5, ligne  Je 5, ligne  Jigne 12  Je 1 *  JEPER)  JEPER)  JEPER)  JEPER)  JEPER 12	ING 28 igne *	de la demande examinée  1,2  1		
CO.)  * Page 1, lignes 1-4; page 2, ligne 4; page 2, ligne 4; page 2 12-18; page 2, ligne 33 - 20; revendications 1-5; for a 1-2 630 009 (LGA GAST Page 3, lignes 1-8; page 6, ligne 23; page 7, page 11, ligne 15; figure 15-2 440 738 (H.C. COO)  * Fig.; colonne 1, lignes	ge 1, lignes , lignes , page 5, l figures 1-4 ECHNIK) ge 5, ligne ligne 12 1 * PER)	28 igne * 1 -	1		
* Page 3, lignes 1-8; pago 3, page 6, ligne 23; page 7, page 11, ligne 15; figure JS-A-2 440 738 (H.C. COO * Fig.; colonne 1, lignes	e 5, ligne ligne 12 1 * PER) 1-9; colo	- nne	1		
* Fig.; colonne 1, lignes	1-9; colo	nne , (A)			
		A			
				DOMAINES TEC RECHERCHES	
				F 17 C F 25 J	
		berche	CTEM	Examinateur T D	
TEGORIE DES DOCUMENTS CITES  ullèrement pertinent à lui seul  ullèrement pertinent en combinaison avec un  document de la même catégorie  ent à l'encontre d'au moins une revendication  ière-plan technologique général	T : théo E : doca à la de d D : cité L : cité	iment de breve date de dépôt épôt ou qu'à u dans la demar pour d'autres i	e à la base de l'in et bénéficiant d'un et qui n'a été pu ne date postéries nde raisons	ovention ne date antérieure blié qu'à cette date ure.	
	TEGORIE DES DOCUMENTS CITES  lièrement pertinent à lui seul  lièrement pertinent en combinaison avec un ocument de la même catégorie nt à l'encontre d'au moins une revendication	TEGORIE DES DOCUMENTS CITES  T: thèo E: document pertinent à lui seul lièrement pertinent en combinaison avec un ocument de la même catégorie nt à l'encontre d'au moins une revendication ère-plan technologique général tition non-écrite  T: thèo E: document de de d D: cité L: cité  ### L' cité	T: théorie ou principe E: document de breve à la date de dépôt ou qu'à u ocument de la même catégorie nt à l'encontre d'an moins une revendication ère-plan technologique général titon non-écrite  T: théorie ou principe E: document de breve à la date de dépôt de dépôt ou qu'à u D: cité dans la deman L: cité pour d'autres réservendication ère-plan technologique général	TEGORIE DES DOCUMENTS CITES  Ilèrement pertinent à lui seul Ilèrement pertinent en combinaison avec un ocument de la même catégorie nt à l'encontre d'au moins une revendication ère-plan technologique général  titon non-écrite  T: théorie on principe à la base de l'in E: document de brevet bénéficiant d'u à la date de dépôt et qui n'a été pu de dépôt ou qu'à une date postéries D: cité dans la demande L: cité pour d'autres raisons	TEGORIE DES DOCUMENTS CITES  lièrement pertinent à lui seul lièrement pertinent en combinaison avec un ocument de la même catégorie nt à l'encontre d'au moins une revendication ète-plan technologique général  tion non-écrite  T: théorie ou principe à la base de l'invention E: document de brevet bénéficiant d'une date antérieure à la date de dépôt et qui n'a été publié qu'à cette date de dépôt ou qu'à une date postérieure. D: cité dans la demande L: cité pour d'autres raisons  T: théorie ou principe à la base de l'invention E: document de brevet bénéficiant d'une date antérieure à la date de dépôt et qui n'a été publié qu'à cette date de dépôt ou qu'à une date postérieure.  D: cité dans la demande L: cité pour d'autres raisons

EPO FORM 1503 03.82 (P0413)

THIS PAGE BLANK (USPTO)